

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-209088

(43)Date of publication of application : 20.08.1993

(51)Int.Cl.

C08K 5/54

C08G 77/50

C08L 83/05

C08L101/02

C09K 3/10

(21)Application number : 04-040116

(22)Date of filing : 29.01.1992

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(72)Inventor : NODA KOJI
KUSAKABE MASATO
FUJIMOTO KAZUHIDE
YONEZAWA KAZUYA

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition improved in surface tackfreeness after curing by mixing a compound containing alkenyl group(s), a compound containing hydrosilyl groups, a hydrosilylation catalyst and a surface tack modifier.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. total of a compound (A) which consists of a main chain comprising a polyether with a number-average molecular weight of 500 to 50,000 and has at least one alkenyl group in the molecule and a compound (B) which has at least two hydrosilyl groups in the molecule and a molecular weight of 500 to 50,000 is mixed with a hydrosilylation catalyst (C) in an amount of 10^{-1} to 10^{-8} mol per mol of the alkenyl group of component A and 0.1-50 pts.wt. surface tack modifier (D).

* NOTICES *

JP0 and INPI1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A hardenability constituent which uses following four ingredient (A) - (D) as the main ingredients;
(A) A compound which has at least one alkenyl group in a molecule, a compound which has at least two hydrosilyl groups in the (B) molecule, the (C) hydrosilylation catalyst, (D) surface tackiness modifier.

[Claim 2] The constituent containing a storage stability improving agent according to claim 1.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 whose compound which has all at least one alkenyl in intramolecular is oligomer which a number average molecular weight comprises with a polyether main chain of 500-50000.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to a hardenability constituent. The compound which has at least one alkynyl group in the (A) molecule in more detail, (B) It is related with the hardenability constituent which uses as the main ingredients the compound, the (C) hydrosilylation catalyst, and (D) surface tackiness modifier which have at least two hydrosilyl groups in a molecule and in which the surface tackiness after hardening was improved.

[0002] Description of the Prior Art Conventionally, since the hardenability constituent which uses above-mentioned (A) - (C) ingredient as the main ingredients has fast curability at an elevated temperature, it is considered as a constituent in which the deployment to various uses is expected. However, in many cases, this constituent had after hardening the big fault that adhesiveness (surface tackiness) remained in that surface. Thus, when surface tackiness remained and it uses for the use of a seal agent, a sealing material, a paint, the heat-resistant masking tape for printed circuit boards, etc., problems, such as adhesion of dust, earth and sand, etc. or a substrate comrade's adhesion, arise, and it is not desirable.

[0003]

[Problem to be solved by the invention] This invention provides the hardenability constituent in which the surface tackiness after hardening does not remain in view of the above-mentioned actual condition.

[0004] [Means for solving problem] That is, this invention makes the contents the hardenability constituent which uses following four ingredient (A) - (D) as the main ingredients.

(A) The compound which has at least one alkenyl group in a molecule, the compound which has at least two hydroxyl groups in the (B) molecule, the (C) hydrosilylation catalyst, (D) surface tackiness refining material, [0005]As a compound which is the (A) ingredient of this invention and which has at least one alkenyl group in a molecule, there is no restriction in particular and various kinds of things from a low molecular weight compound to an organic polymer can be used. It is formula (I) although there is no restriction in particular as an alkenyl group.

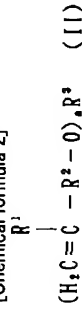
[0006]



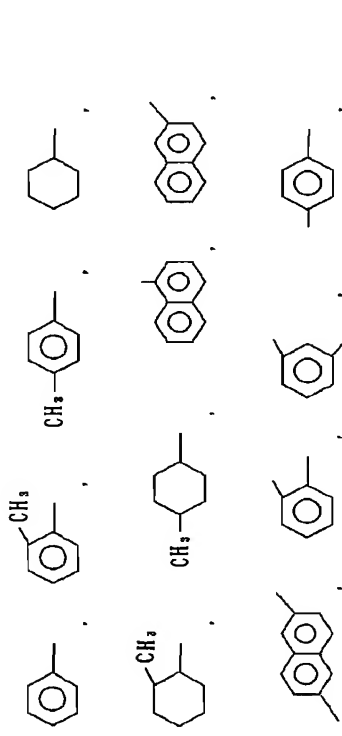
[0007](the alkenyl group shown by hydrogen or methyl group) is preferred for R¹ among a formula.

(A) When an ingredient is described concretely, it is formula (II) first.

[0008]



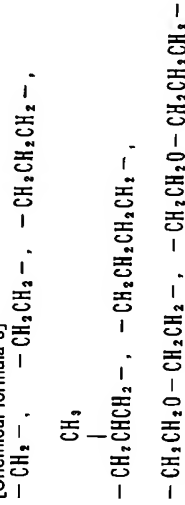
[0009](As for R¹, one or more ether bonds may contain hydrogen or methyl, and R² by the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1–20.) As for R³, aliphatic series or an aromatic organic group, and a are positive integers. The compound which has an ether bond expressed is mentioned. Among formula



http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web/cgi/eije?atw u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit...

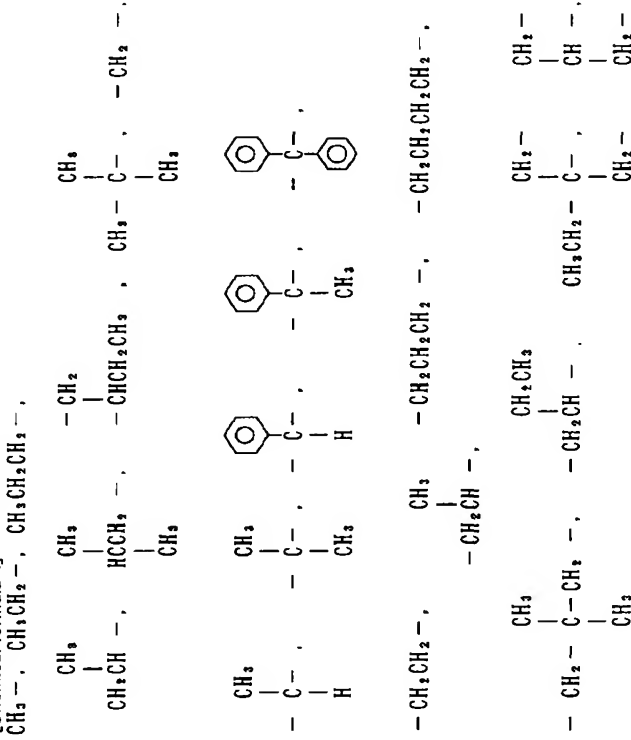
(II), although R^2 expresses the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, in R^2 , one or more other bonds may contain it. Are concrete. [0010]

[Chemical formula 3]



[0011]*** is mentioned. $-CH_2-$ is preferred from the ease on composition. R^3 is an organic group of aromatic series or an aliphatic series system among formula (II). If shown concretely, [0012] (Chemical formula 4)

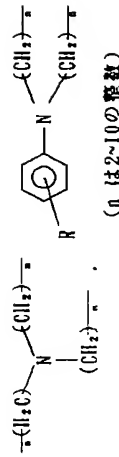
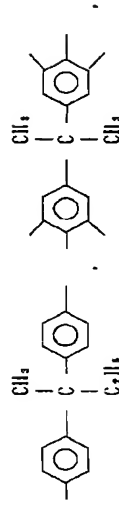
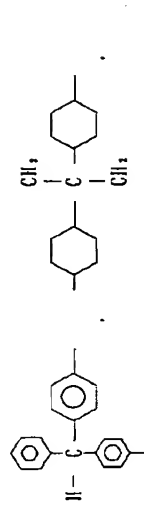
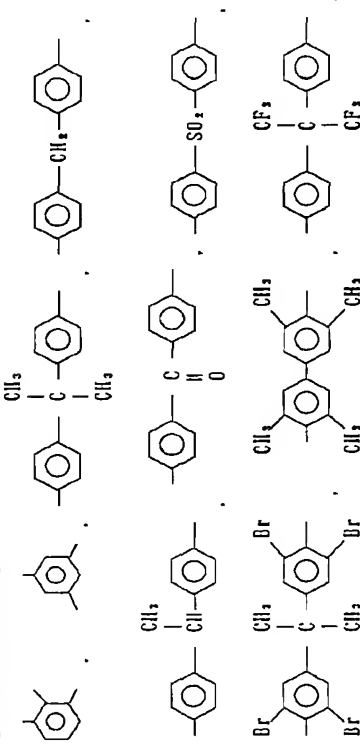
[Chemical formula 4]



http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran web cgi ejie?atw u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

[0013]

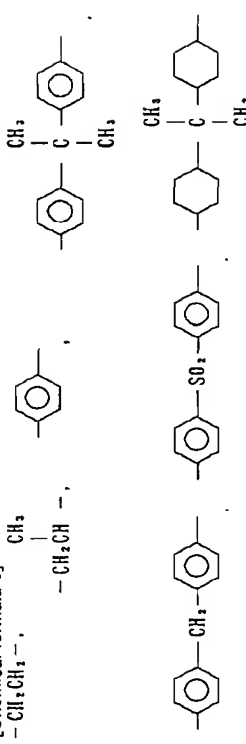
[Chemical formula 5]



[0014]**** is mentioned. The following are [among these] preferred.

[0015]

[Chemical formula 6]

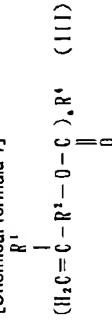


[0016] R^3 may be an organic polymer and can use various kinds of things. First, as a polyether system polymer, a polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxy tetramethylen, a polyoxyethylene polyoxypropylene copolymer, etc. are used suitably, for example. As a polymer with other principal chain skeletons, condensation with dibasic acid, such as adipic acid, and a glycol. Or the polyester system polymer, ethylene-propylene system copolymer which are obtained by the ring opening polymerization of lactone, The

copolymer of polyisobutylene, isobutylene, isoprene, etc., polychloroprene, A copolymer with polyisoprene, isoprene, butadiene, acrylonitrile, styrene, etc., A copolymer with polybutadiene, butadiene, styrene, acrylonitrile, etc., Polyisoprene, polybutadiene, isoprene, or butadiene and acrylonitrile, The polyolefine system polymer produced by hydrogenating a copolymer with styrene etc., The acrylic ester produced by carrying out the radical polymerization of the monomers, such as ethyl acrylate and butyl acrylate, such as polyacrylic ester, ethyl acrylate, and butyl acrylate, An acrylic ester system copolymer with vinyl acetate, acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, etc., the graft polymer produced by polymerizing the vinyl monomer in the inside of said organic polymer, a polysulfide system polymer, the nylon 6 by the ring opening polymerization of epsilon caprolactam, Nylon 12 by the ring opening polymerization of hexamethylenediamine, Nylon 66 by the condensation polymerization of adipic acid and hexamethylenediamine, and Nylon 610 by the condensation polymerization of sebacic acid, Nylon 11 by the condensation polymerization of epsilon-aminoundecanoic acid and epsilon-amino RAURO lactam, Polyamide system polymers, for example, the polycarbonate system polymer manufactured by carrying out condensation polymerization from bisphenol A and a carbonyl chloride, such as copolyamide which has a two or more-ingredient ingredient among the above-mentioned nylon, a diallyl phthalate system polymer, etc. are illustrated. Next, general formula (III)

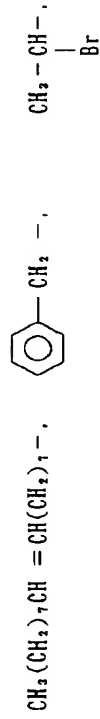
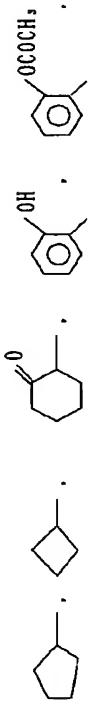
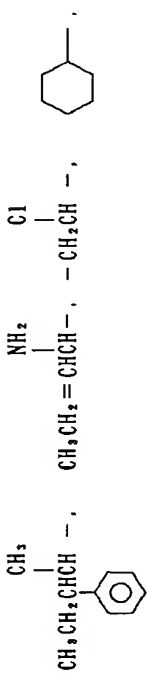
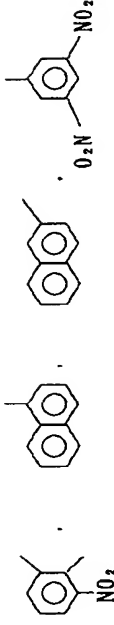
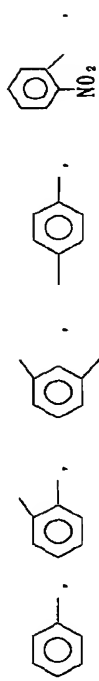
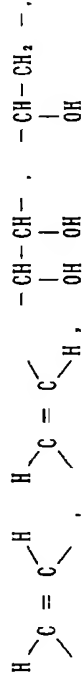
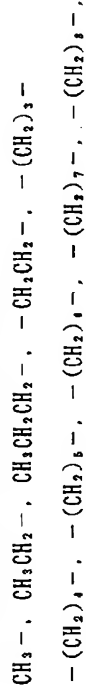
[0017]

[Chemical formula 7]



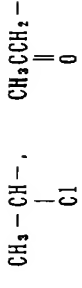
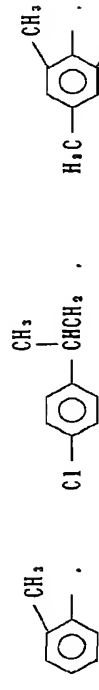
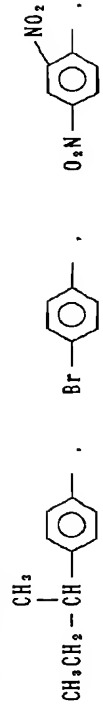
[0018](As for R^1 , hydrogen or a methyl group, and R^2 may contain one or more ether bonds by a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20.) As for R^4 , aliphatic series or an aromatic organic group, and a are positive integers. A compound which has an ester bond expressed is mentioned. R^2 is the same as that of R^2 in formula (II) among formula (III). an aromatic system waits for R^4 --- it is 1 - a tetravalent organic group of a ***** system. If shown concretely, [0019]

[Chemical formula 8]



[0020]

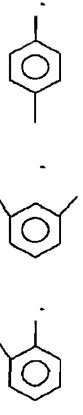
[Chemical formula 9]



[0021]**** is mentioned. The following are [among these] preferred.

[0022]

[Chemical formula 10]



[0023]R⁴ may be an organic polymer and can use conveniently all the organic polymers illustrated with the ether system compound of formula (II). Next, general formula (IV)

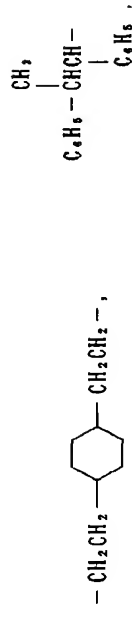
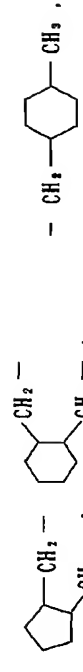
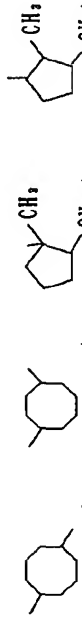
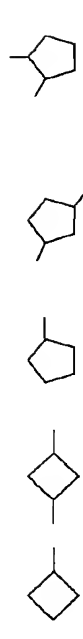
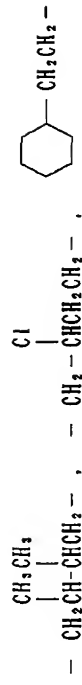
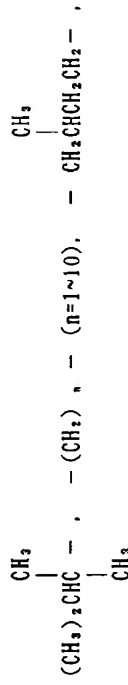
[0024]

[Chemical formula 11]



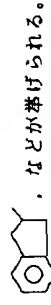
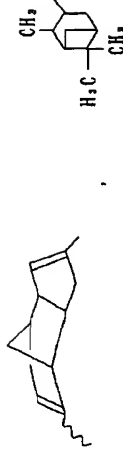
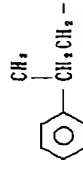
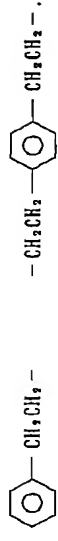
[0025]As for aliphatic series or an aromatic organic group, and a, as for (R¹, the compound shown by positive integer) is mentioned [hydrogen or a methyl group, and R⁵]. The inside of formula (IV) and R⁵ are in a concrete target, although aliphatic series or an aromatic organic group is expressed, [0026]

[Chemical formula 12]

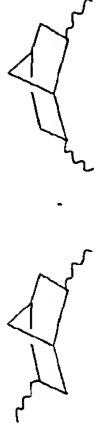
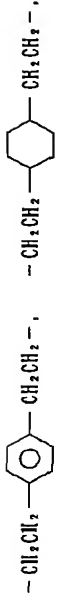


[0027]

[Chemical formula 13]



これらのうちで、 $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-(n=1\sim 10)$ 、



が好ましい。

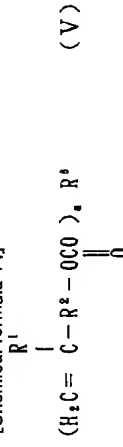
さらに $-(\text{CH}_2)_n$ 、 $-(n=1\sim 10)$ が特に好ましい。

[0028] R^5 may be an organic polymer and can use conveniently all the organic polymers illustrated by explanation of formula (II).

(A) As an example of an ingredient, it is general formula (V) further.

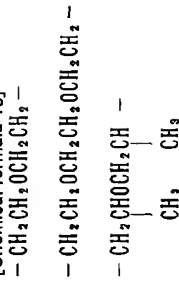
[0029]

[Chemical formula 14]



[0030]As for R^1 , hydrogen or a methyl group, and R^2 may contain one or more ether bonds by the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1~20.) As for R^6 , aliphatic series or an aromatic organic group, and a are positive integers. The compound which has carbonate combination expressed is mentioned. R^2 is the same as R^2 in formula (II) among a formula. As R^6 , [0031]

[Chemical formula 18]



[0036]R⁶ may be an organic polymer and can use conveniently all the organic polymers illustrated by explanation of formula (II). (A) As an ingredient, when using an organic polymer, what is proposed variously can be used about the method of introducing an alkenyl group into a polymer, but it can divide roughly into the method of introducing after a polymerization, and the method of introducing during a polymerization.

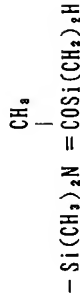
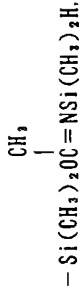
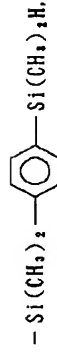
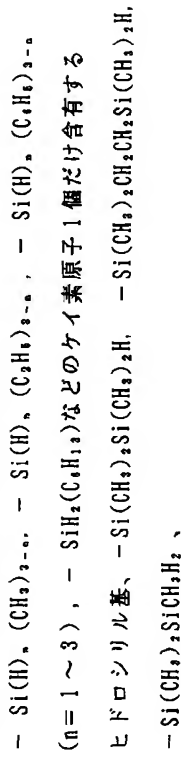
[0037]As a method of introducing an alkenyl group after a polymerization, For example, an alkenyl group can be introduced into an end, a main chain, or a side chain by making the active group which shows reactivity to an end, a main chain, or a side chain to the above-mentioned functional group at the polymer which has functional groups, such as a hydroxyl group and an alkoxide group, and the organic compound which has an alkenyl group react. As an example of the organic compound which has the active group and alkenyl group which show reactivity to the above-mentioned functional group, The unsaturated fatty acid of C₃-C₂₀, such as acrylic acid, methacrylic acid, vinylacetic acid, acrylic acid chloride, and an acrylic acid star's picture, The unsaturated fatty acid substitution carbonic acid halide of C₃-C₂₀, such as acid halide, an acid anhydride, allylchloro formate, allylbromo formate, An allyl chloride, an allyl star's picture, vinyl(chloromethyl) benzene, Allyl(chloromethyl) benzene, allyl(bromomethyl) benzene, Allyl (chloromethyl) ether, allyl(chloromethoxy) benzene, 1-butenyl (chloromethyl) ether, 1-hexenyl(chloromethoxy) benzene, allyloxy (chloromethyl) benzene, etc. are mentioned.

[0038]As a method of introducing an alkenyl group during a polymerization, For example, a vinyl monomer which has a low alkenyl group of radical reactivity in molecules, such as allyl methacrylate and allyl acrylate, when manufacturing by a radical polymerization method. An alkenyl group can be introduced into a main chain of a polymer, or an end by using radical chain transfer agents, such as allyl mercaptan.

[0039]Although a line or a letter of branching may be sufficient as an alkenyl-group content organicity polymer and arbitrary things of 500-50000 can use a molecular weight conveniently, especially a thing of 1000-20000 is preferred. Although it may be in a molecular terminal or may be in a molecule, when creating a rubber-like hardened material using a constituent of this invention, since effective-network-chain length becomes long, a direction in a molecular terminal is preferred [an alkenyl group].

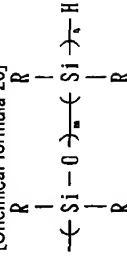
[0040]Although there is no restriction in particular as an organic compound which is the (B) ingredient of this invention and which has at least two hydrosilyl groups in a molecule, if a basis containing a hydrosilyl group is illustrated concretely, [0041]

[Chemical formula 19]



[0042]A basis containing which two silicon atoms, [0043]

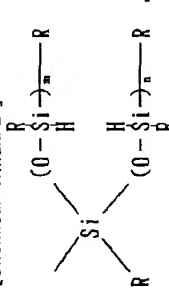
[Chemical formula 20]



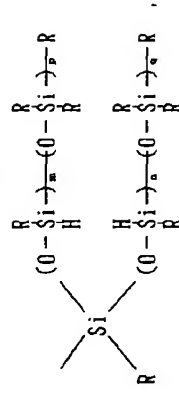
[0044]among a formula, R is a basis as which H, OSi(CH₃)₃, and a carbon number are chosen from an organic group of 1-10, and each R may be the same or may differ, m and n are positive integers and are 2<=m+n<=50.

[0045]

[Chemical formula 21]

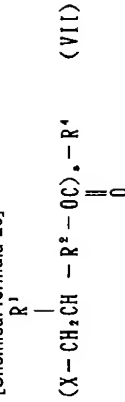


(R, m, nは上記に同じ)



[0046](the inside of a formula, and R -- the above -- the same -- a positive integer, n, p, and q of m are 0 or a positive integer -- 1<=m+n+p+q<=50 [and])

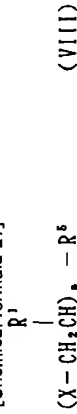
[Chemical formula 26]



[0056](The basis and R¹ which have one or more hydrosilyl groups of the above [X] among a formula, R², and R⁴) The respectively same thing as R¹ in formula (III), R², and R⁴ can be used. The compound, formula (VII) which have an ester bond expressed

[0057]

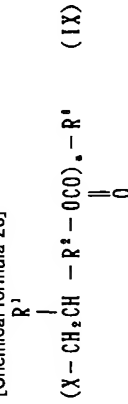
[Chemical formula 27]



[0058](the respectively same thing as R¹ in formula (IV) and R⁵ can be used for the basis and R¹ which have one or more hydrosilyl groups of the above [X], and R⁵ among a formula.) — the compound of the hydrocarbon system expressed — further — formula (IX)

[0059]

[Chemical formula 28]



[0060](The basis and R¹ which have one or more hydrosilyl groups of the above [X] among a formula, R², and R⁶) The respectively same thing as R¹ in formula (V), R², and R⁶ can be used. The compound which has carbonate combination expressed can be mentioned.

[0061](B) When using an organic polymer as an ingredient, a line or the letter of branching may be sufficient as a polymer, and the arbitrary things of 500–50000 can use a molecular weight conveniently, but especially the thing of 500–20000 is preferred. (B) Although it may be in a molecular terminal or may be in a molecule, when producing a rubber-like hardened material using the constituent of this invention, since effective-network-chain length becomes long, the direction in a molecular terminal is preferred [the hydrosilyl group of an ingredient]. (B) What is necessary is for there to be no restriction in particular and just to use arbitrary methods as a manufacturing method of an ingredient. For example, the method of processing the organic compound which has a Si-Cl basis in (i) intramolecular with reducing agents, such as LiAlH₄ and NaBH₄, and returning the Si-Cl basis in this compound to a Si-H group, (ii) A method to which the compound which has simultaneously the functional group Y and hydrosilyl group which react to the above-mentioned functional group at an organic compound with the functional group X in intramolecular and intramolecular is made to react. (iii) By carrying out selection hydrosilylation of the poly hydrosilane compound which has at least two hydrosilyl groups to an organic compound with an alkenyl group, after a reaction can consider how to make a hydrosilyl group remain in the molecule of this compound etc. Especially the method of (iii) is [among these] preferred.

[0062](A) Although arbitrary things are combinable as combination of an ingredient and the (B) ingredient, it is preferred that both the (A) ingredient, and (B) both [either or] are organic polymers, and it is preferred that the (A) ingredient is a polypropylene oxide system polymer also in it. (A) Since the crosslinking density of the hardened material obtained as both an ingredient and the (B) ingredient are low molecular weight compounds becomes high and becomes weak, as a hardenability constituent for printed circuit board heat-resistant masking tapes, it is not desirable.

[0063]As a hydrosilylation catalyst which is the (C) ingredient of this invention, a complex with the thing which made carriers, such as a simple substance of platinum, alumina, silica, and carbon black, support solid platinum, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, aldehyde, ketone, etc., and a platinum-olefin complex — [— for example, a Pt(CH₂=CH)₂(PPh₃)₂ Pt(CH₂=CH)₂Cl₂] platinum-vinyl siloxane complex —

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?aw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

[— for example, Pt_n(VMe₂SiOSiMe₂Vi)_m and Pt_n(MeViSiO)₄]_m, platinum-phosphine complex [for example, Pt(PPh₃)₄, Pt(PBu₃)₄], platinum-phosphite complex (for example, Pt[P(OPh)₃]₄ (the inside of a formula, and Me — a methyl group and Bu — a butyl group and Vi — a vinyl group.) The dicarbonyl dichloroplatinum in which Ph expresses a phenyl group and n express an integer. The platinum alcoholate catalyst indicated in United States patent 3159601st of Ashby (Ashby), the platinum-hydrocarbon complex indicated in the No. 3159662 Description, and the US.3220972.B Description of RAMORO (Lamoreaux) is also mentioned. The platinum chloride-olefin complex indicated in the US.3516946.B Description of Modic (Modic) is also useful in this invention. As an example of catalysts other than a platinum compound, RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃, RhAl₂O₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, and PdCl₂·mH₂O, NiCl₂, TiCl₄, etc. are mentioned. These catalysts may be used alone, and even if it uses two or more sorts together, they are not cared about. Chloroplatinic acid, a platinum-olefin complex, a platinum-acetylacetonato complex, and a platinum-vinyl siloxane complex are preferred from a point of catalytic activity.

[0064]Although there is no restriction in particular as a catalyst amount, it is good to use in the range of 10⁻⁷ l — 10⁻⁹mol to 1 mol of alkenyl groups in the (A) ingredient. It is good to use in the range of 10⁻³ — 10⁻⁶mol preferably. If less than 10⁻⁹mol, hardening will not fully advance. It is better for a hydrosilylation catalyst to be expensive generally and to be corrosiveness, and not to use for a large quantity from 10⁻¹mol, since hydrogen gas is emitted in large quantities and a hardened material may foam. In this invention, since a hardenability constituent hardens by the addition reaction of the Si-H group to an alkenyl group using a precious metal catalyst, a cure rate is dramatically quick, and when performing line production, it is convenient.

[0065](B) Since the hydrosilylation catalyst is included in the (B) ingredient also after the reaction when manufacturing the hydrosilyl group content compound which is an ingredient by the above-mentioned selection hydrosilylation, If the stability is not good, and generally neglects it for a long period of time or hygroscopic surface moisture mixes, the conversion to Si-OH radical of a Si-H group will take place, and phenomena, such as viscosity increase and gelling, will be seen. Therefore, it is preferred to make a storage stability improving agent contain in the (B) ingredient. As such a compound, a compound, an organophosphorus compound, an organosulfur compound, a nitrogen containing compound, a tin series compound, organic peroxide, etc. containing aliphatic unsaturated bonds can be used conveniently.

Benzothiazole, thiazole, dimethylmalate, 2-pentene nitril, 2, and 3-dichloropropene etc. are mentioned, and in particular, in respect of coexistence of pot life/fast curability, although a thiazole is preferred, specifically, it is not necessarily limited to these. The amount of the storage stability improving agent used can be chosen almost arbitrarily, as long as it distributes uniformly for the (A) ingredient and the (B) ingredient, but it is preferred to use in the range of 10⁻⁶ — 10⁻¹mol to 1 mol of Si-H group content compounds of the (B) ingredient. This is because hardening will be checked by less than 10⁻⁶mol if the storage stability of the (B) ingredient is not fully improved but exceeds 10⁻¹mol. A storage stability improving agent may be used independently, or may mix and use two or more sorts.

[0066]As a surface tackiness modifier which is the (D) ingredient of this invention, An ester compound which uses ester of unsaturation higher fatty acid and alcohol as the main ingredients, or the oligomer of the molecular weights 1000–20000 which has crystallinity is mentioned, and these have the prominent effect of vanishing surface tackiness after hardening of this constituent. When an example of an ester compound is given, high-class unsaturated fatty acid, such as oleic acid, linolic acid, linolenic acid, eleostearic acid, licanic acid, ricinoleic acid, and arachidonic acid, Monohydric alcohol, such as methanol and ethanol, ethylene glycol, Dihydric alcohol, such as propylene glycol and a butylene glycol, trimethylolpropane, Tetravalent alcohol, such as trihydric alcohol, such as glycerin and trimethylethane, and pentaerythritol. There is an ester compound which consists of a reaction condensate with alcohol chosen from an organic silicon compound etc. which have a hydroxyl group via an organic group combined with 6 value alcohol, such as SORUBIDDO, and a silicon atom. As mentioned above, although the condensation reaction of unsaturation higher fatty acid and the alcohol may be carried out and the (D) ingredient may be manufactured, one inexpensive, practically simple as a (D) ingredient, and most desirable, They are natural unsaturation fats and oils, such as linseed oil which uses as the main ingredients triglyceryl ester which is ester of unsaturation higher fatty acid and glycerin, tung oil, soybean oil, castor oil, drying castor oil, fish oil, hempseed oil, cottonseed cake oil, and tall oil.

[0067]As an example of oligomer, the oligomer of the molecular weights 1000–20000 which has the crystallinity [like polycaprolactone and a polytetramethylene glycol] in which the principal chain skeleton is

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?aw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit... 2011/02/17

is mentioned. (D) The amount of ingredient used has the desirable range of 0.1 - 50 weight section to aforementioned (A)+(B) ingredient 100 weight section, the Reason is for physical properties after hardening of this constituent to fall remarkably, if more [if there are few (D) ingredients than 0.1 weight sections, an effect of surface tackiness disappearance after hardening is not enough, and] than 50 weight sections.

[0068]To a hardenability constituent of this invention, a bulking agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, paints, a surface-active agent, a plasticizer, a silane coupling agent, etc. may be added suitably if needed. As an example of said bulking agent, silica impalpable powder, calcium carbonate, clay, talc, titanium oxide, a flower of zinc, diatomite, barium sulfate, carbon black, etc. are mentioned, for example.

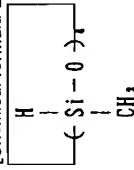
[0069]

[Working example]Next, although an embodiment explains a constituent of this invention concretely, this invention is not limited only to these embodiments.

In accordance with a method indicated by synthetic example 1 JP,53-134095,A, polyoxypropylene which has an allyl type olefin group at the end was compounded. A polyoxypropylene glycol and powder caustic alkali of sodium which are the average molecular weight 3000 were agitated at 60 **, it reacted by having added bromochloromethane, and a molecular weight was increased. Next, an allyl chloride was added and allyl etherification of the end was carried out at 110 **. This was processed with aluminum silicate and refining and allyl etherification polyoxypropylene was compounded. An average molecular weight of this polyether was 7960, and 92% of ends were olefin groups from iodine value. Viscosity by E type viscosity system was 130 poise (40 **).

[0070]What attached the equalization dropping funnel, the thermometer, the magnetic chip, and the glass stopper for the condenser tube with the method tap of three was prepared for 4 mouth flask of 2200 ml of synthetic examples. It is an annular polyhydrogen siloxane under N₂ atmosphere.[0071]

[Chemical formula 29]



[0072](The Shin-etsu chemistry incorporated company make and LS8600) 12.03g (50mmol) and 20 ml of toluene were taught in the flask. 2.76 g (20mmol) of 1,9-decadiene and the thing which dissolved 20micro of chloroplatinic acid catalyst solutions (solution which melted H₂PtCl₆ and 6H₂O 1g in 1 g of ethanol and 9 g of 1,2-dimethoxyethane) 1 in 30 ml of toluene were taught into the dropping funnel. The flask was attached to a 50 ** oil bath, and this toluene solution was dropped over 2 hours into the flask under N₂ atmosphere. When it was made to react at 50 ** after the end of dropping for further 1 hour and the IR spectrum was measured, since absorption of the olefin near 1640 cm⁻¹ had disappeared thoroughly, the reaction was ended at this time. This toluene solution that the reaction ended was dried by Na₂SO₄ after washing with an ammonium chloride saturated water solution (100mlx2) and exchange water (100mix1). Na₂SO₄ was filtered and removed, benzothiazole (13micro, 0.12mmol) was added, and a 9.11-g water-white liquid was obtained by evaporating and carrying out decompression degassing of the volatile matter content at 80 ** after removal. The hydrosilyl group in this hydrocarbon system compound was checked as strong absorption of 2170 cm⁻¹. By comparing the intensity ratio (actual measurement: 0.216) of the proton of the peak of Si-H, and Si-CH₃ with a calculative intensity ratio by 300-MHz NMR, this compound is averaged and has the structure of a following formula. [n=1 (MW=998) is 53% and n=2 (MW=1377) is 47%]. It turned out that it is a mixture. When calculating the number of the Si-H groups in a unit weight based on this, it was 0.769 mol/100g.

[0073]The organic polymer ((A) ingredient) obtained in Embodiment 1 - the example 1 of 8 composition, the Si-H group content compound obtained in the synthetic example 2 ((B) ingredient). A hindered phenolic antioxidant (Ciba-Geigy IRUGA NOx 1010). After measuring the quantity which shows a chloroplatinic acid catalyst solution ((C) ingredient), (the thing which dissolved H₂PtCl₆ and 6H₂O 1.0g in 99 g of ethanol), a thiazole, and a surface tackiness modifier ((D) ingredient) in Table 1 % and mixing well, it deformed under decompression. Slushed the constituent after degassing into the mold of about 2-mm thickness, it was made to harden for 10 minutes in 130 ** oven, and the sheet-shaped hardened material was created. Surface tackiness was investigated for the surface of the obtained sheet by finger touch, and the result was shown

in Table 1.

[0074]Except not using a comparative example 1 surface-tackiness modifier, it carried out like Embodiment 1, and the result was combined with Table 1 and shown.

[0075]

[Table 1]

実施例	割合	A成分		B成分		C成分		D成分		表面タック	
		重量(g)	0.14	重量(g)	0.14	H PtCl ₆ (μl)	12	種類	重量(g)	全くなし	あり
1	8	3.85	0.14	大豆油	0.40	0.04	0.12	桐油	0.12	全くなし	あり
2	7	3.85	0.14	桐油	0.40	0.04	0.40	桐油	0.40	全くなし	あり
3	6	3.85	0.14	大豆油	0.40	0.04	0.12	大豆油	0.12	全くなし	あり
4	5	3.85	0.14	大豆油	0.40	0.04	0.40	大豆油	0.40	全くなし	あり
5	4	3.85	0.14	大豆油	0.40	0.04	0.40	大豆油	0.40	全くなし	あり
6	3	3.85	0.14	桐油	0.40	0.04	0.40	桐油	0.40	全くなし	あり
7	2	3.85	0.14	桐油	0.40	0.04	0.40	桐油	0.40	全くなし	あり
8	1	3.85	0.14	桐油	0.40	0.04	0.40	桐油	0.40	全くなし	あり

[0076]

[Effect of the Invention]It turns out like [it is ***** also from the result of Table 1 in the hardenability constituent of this invention, and] that the surface tackiness after hardening is improved sharply. When surface tackiness decreases sharply, it is useful for extensive uses, such as a sealing material, a seal agent, a paint, a coating agent, rubber for casting, and a heat-resistant masking tape for printed circuit boards.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-209088

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/54	K C D	7167-4 J		
C 0 8 G 77/50	N U M	8319-4 J		
C 0 8 L 83/05	L R R	8319-4 J		
101/02	L S Y	7167-4 J		
C 0 9 K 3/10	Z	9159-4 H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-40116

(22)出願日 平成4年(1992)1月29日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 野田 浩二

兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21

(72)発明者 日下部 正人

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

(72)発明者 藤本 和秀

兵庫県神戸市長田区大橋町3丁目2-4-407号

(72)発明者 米沢 和弥

兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11

(74)代理人 弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】 下記の4成分(A)～(D)を主成分とする硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) 表面タック改質剤。

【効果】 硬化後の表面タックが大巾に改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の4成分(A)～(D)を主成分とする硬化性組成物；

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) 表面タック改質剤。

【請求項2】 更に貯蔵安定性改良剤を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 分子内に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物が、数平均分子量が500～50000のポリエーテル主鎖により構成されるオリゴマーである請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、(A)分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、(B)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、(C)ヒドロシリル化触媒及び(D)表面タック改質剤を主成分とする、硬化後の表面タックが改良された硬化性組成物に関する。

【0002】

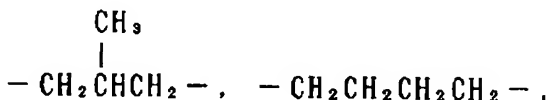
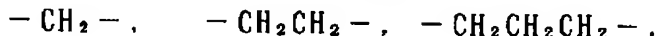
【従来の技術】従来、上記(A)～(C)成分を主成分とする硬化性組成物は高温で速硬化性を有するため、種々の用途への展開が期待される組成物として考えられている。しかしながら、この組成物は、多くの場合、硬化後にその表面に粘着性(表面タック)が残るという大きな欠点があった。このように、表面タックが残っていると、密封剤、シーリング材、塗料、プリント基板用耐熱マスキングテープ等の用途に用いた場合、塵埃や土砂などの付着、または基板同志の粘着等の問題が生じ好ましくない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑み、硬化後の表面タックが残らない硬化性組成物を提供するものである。

【0004】

*40



【0011】などが挙げられる。合成上の容易さから $-CH_2-$ が好ましい。式(II)中、 R^1 は芳香族または脂肪族系の有機基である。具体的に示すならば、

*【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記の4成分(A)～(D)を主成分とする硬化性組成物を内容とするものである。

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) 表面タック改質材。

【0005】本発明の(A)成分である、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する化合物としては特に制限はなく、低分子化合物から有機重合体に至る各種のものをを用いることができる。アルケニル基としては特に制限はないが、式(I)

【0006】

【化1】



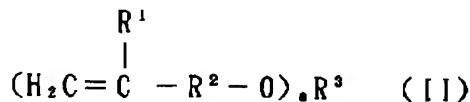
20

【0007】(式中、 R^1 は水素またはメチル基)で示されるアルケニル基が好適である。

(A)成分を具体的に記述すると、まず、式(II)

【0008】

【化2】



30

【0009】(R^1 は水素またはメチル、 R^2 は炭素数1～20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合が含有されていてもよい。 R^3 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数。)で表されるエーテル結合を有する化合物が挙げられる。式(II)中、 R^2 は炭素数1～20の2価の炭化水素基を表すが、 R^2 の中には、1個以上のエーテル結合が含有されていても構わない。具体的に

【0010】

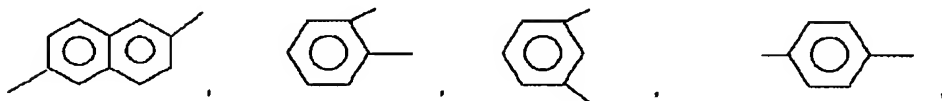
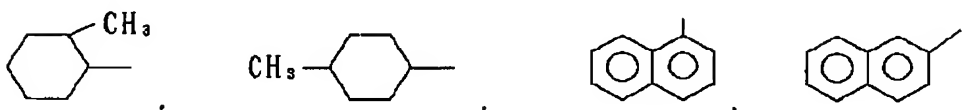
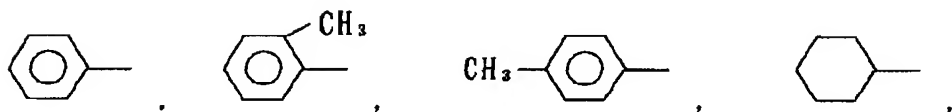
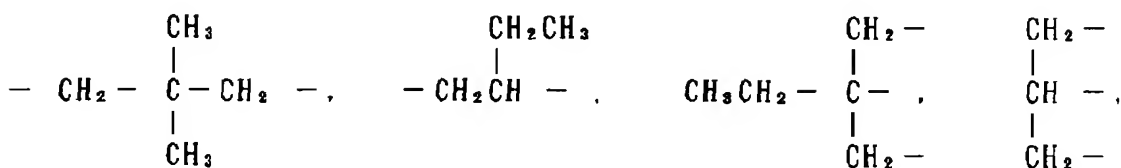
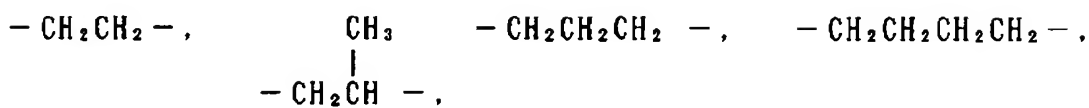
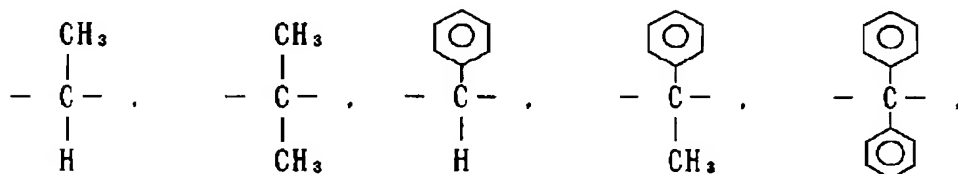
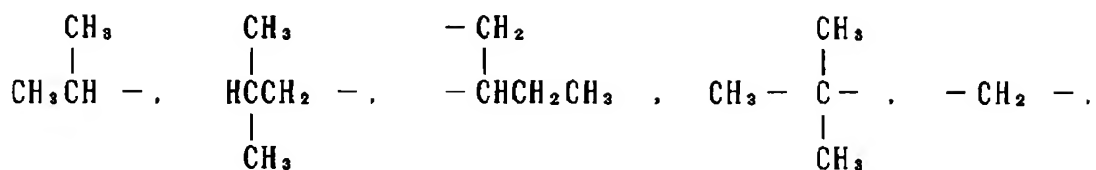
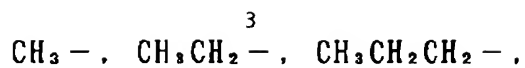
【化3】

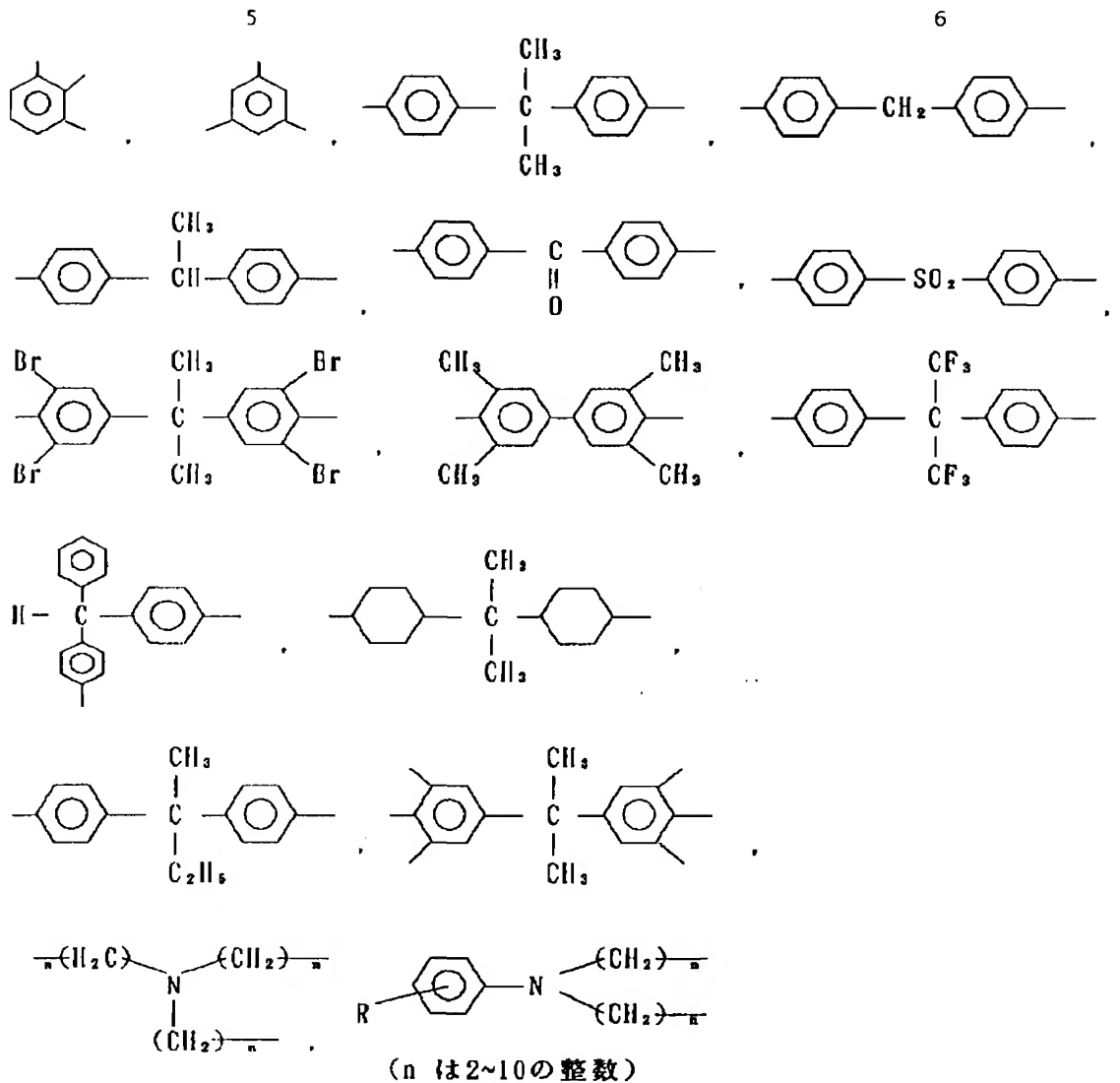
【0011】

【化4】

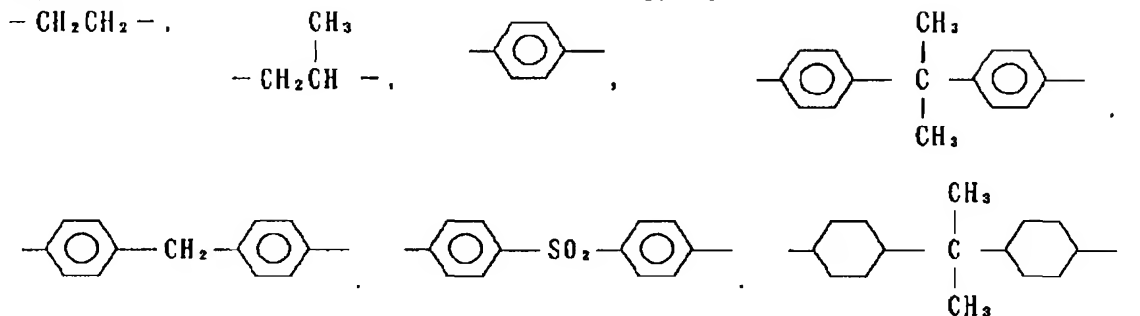
【0012】

【化4】





【0014】などが挙げられる。これらのうちで、下記 * 【0015】
 のものが好ましい。 * 【化6】



【0016】R¹は有機重合体であってもよく、各種のものをを用いることができる。まず、ポリエーテル系重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が好適に使用される。その他の主鎖骨格を持つ重合体としては、アジビ

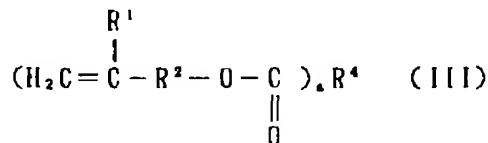
ン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジ

エン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチレンなどとの共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレンなどとのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、 ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち、2成分以上の成分を有する共重合ナイロンなどのポリアミド系重合体、例えばビスフェノー

ルAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアルキルフタレート系重合体などが例示される。次に、一般式(III)

【0017】

【化7】

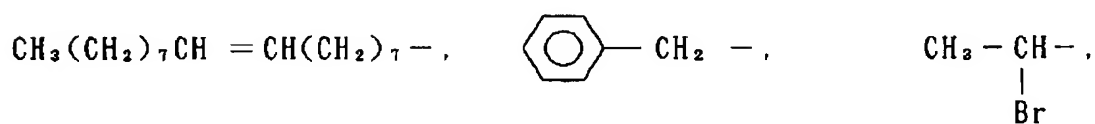
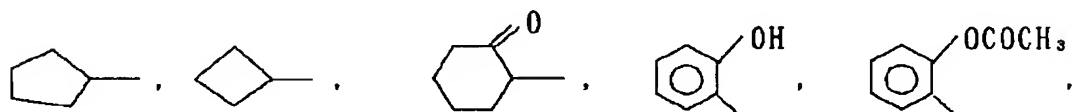
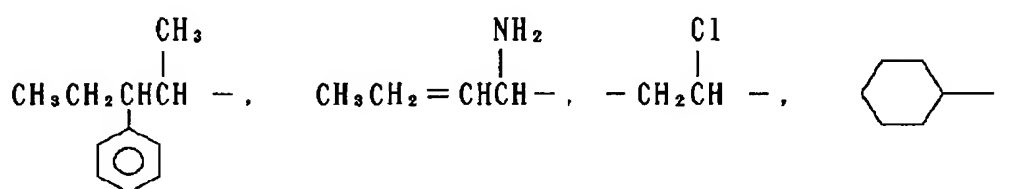
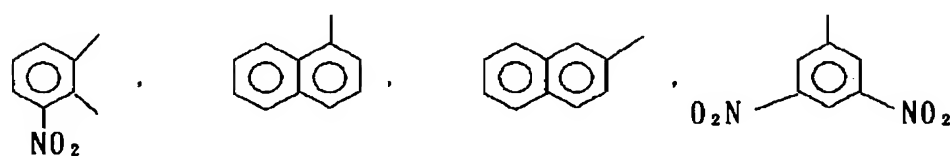
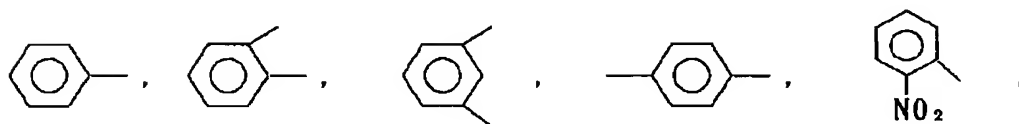
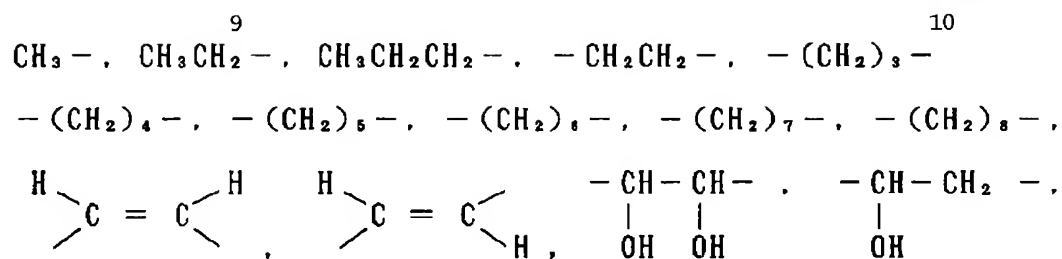


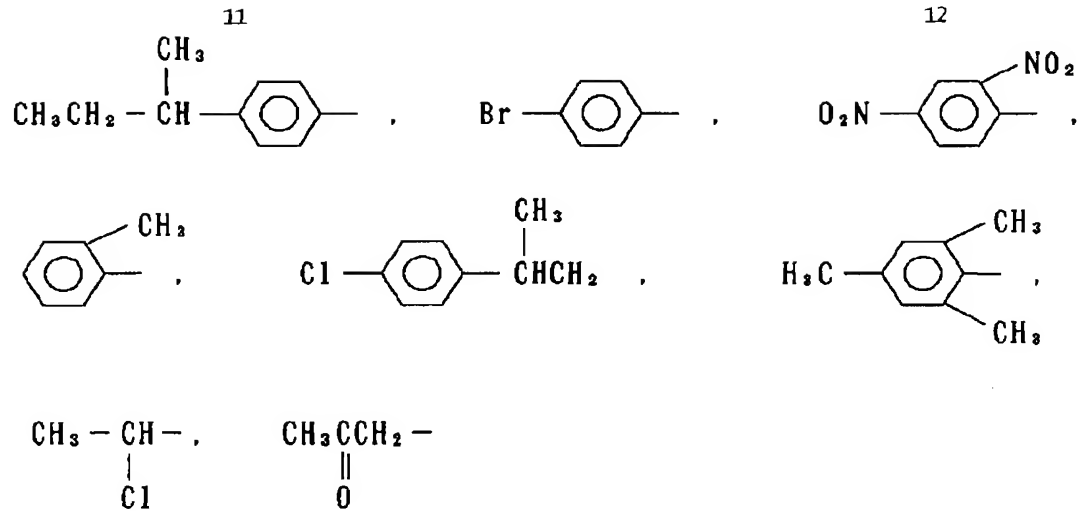
10

【0018】(R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1～20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。R⁴は脂肪族または芳香族の有機基、aは正の整数。)で表されるエステル結合を有する化合物が挙げられる。式(III)中、R²は式(II)におけるR²と同一である。また、R⁴は、芳香族系または脂肪族系の1～4価の有機基である。具体的に示すならば、

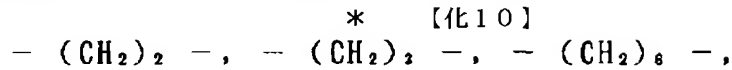
【0019】

【化8】





【0021】などが挙げられる。これらのうちで下記のものが好ましい。 * 【0022】



【0023】 R^1 は有機重合体であってもよく、式(II)のエーテル系化合物で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。次に、一般式(IV)

【0024】

【化11】



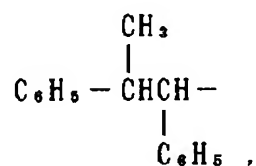
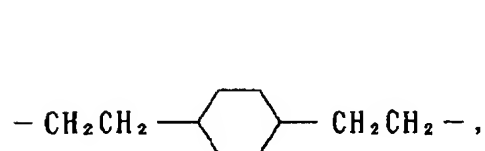
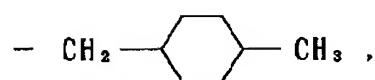
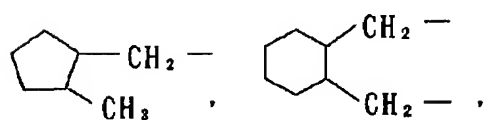
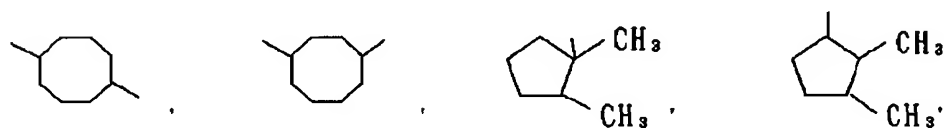
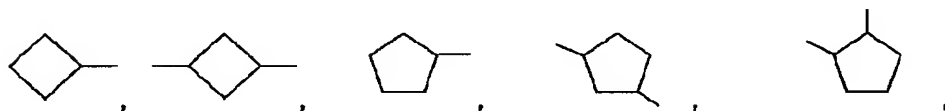
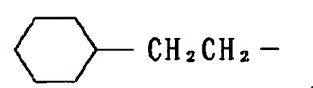
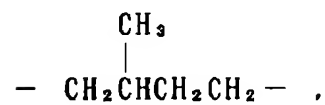
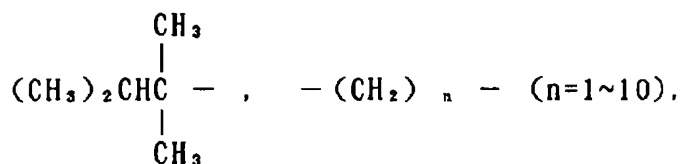
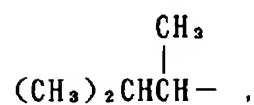
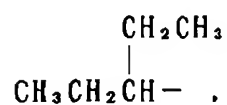
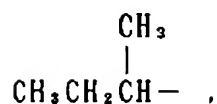
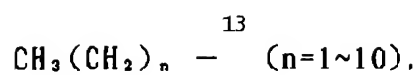
【0025】(R^1 は水素またはメチル基、 R^5 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数)で示される化合物が挙げられる。式(IV)中、 R^5 は脂肪族または芳香族の有機基を表すが、具体的には、

【0026】

【化12】

(8)

特開平5-209088



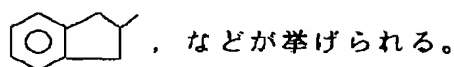
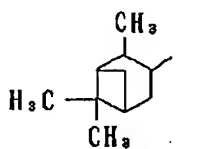
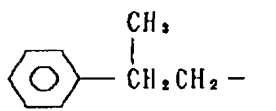
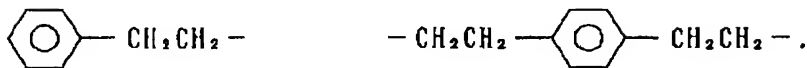
【0027】

【化13】

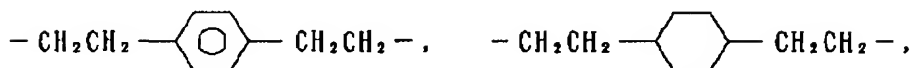
(9)

15

16



これらのうちで、 $-(CH_2)_n-$ ($n=1\sim 10$),



が好ましい。

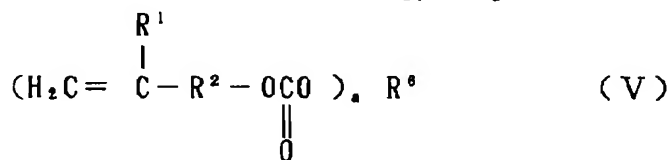
さらに $-(CH_2)_n-$ ($n=1\sim 10$) が特に好ましい。

【0028】 R^1 は有機重合体であってもよく、式(II)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。

* (A)成分の具体例としては、さらに一般式(V)

【0029】

*40 【化14】

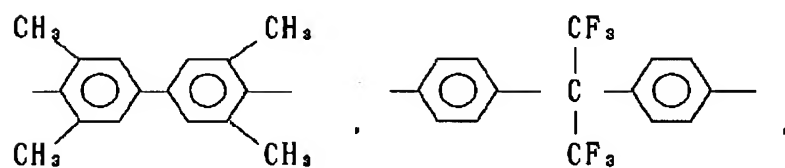
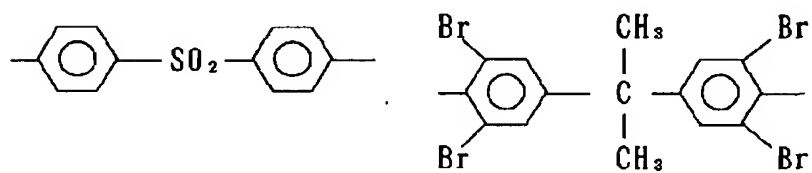
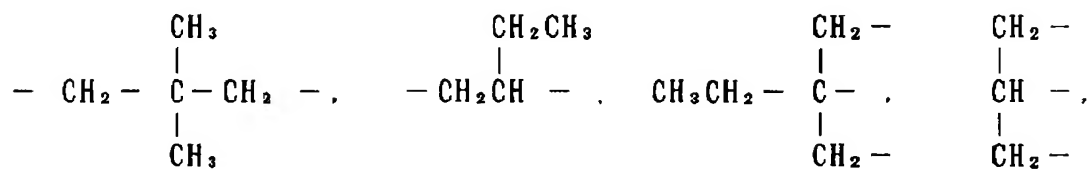
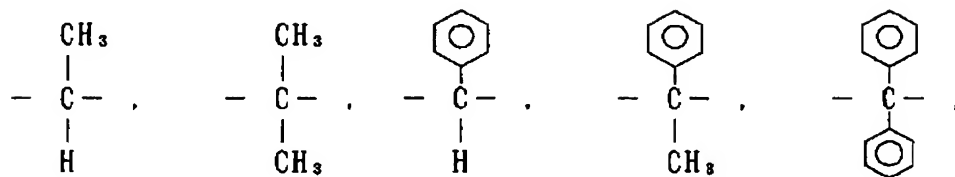
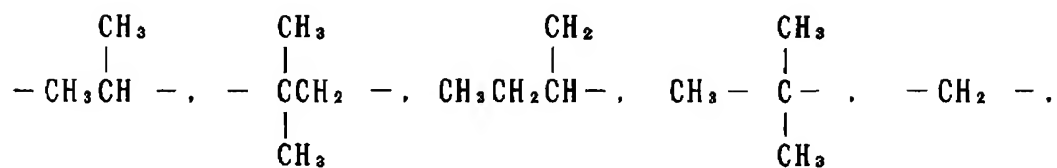
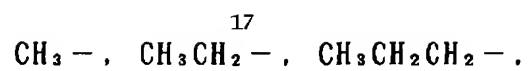


【0030】(R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で1個以上のエーテル結合を含有していてもよい。 R^0 は脂肪族または芳香族の有機基、 a は正の整数。)で表されるカーボネート結合を有

する化合物が挙げられる。式中、 R^2 は式(II)中の R^1 と同じである。また、 R^0 としては、

【0031】

【化15】

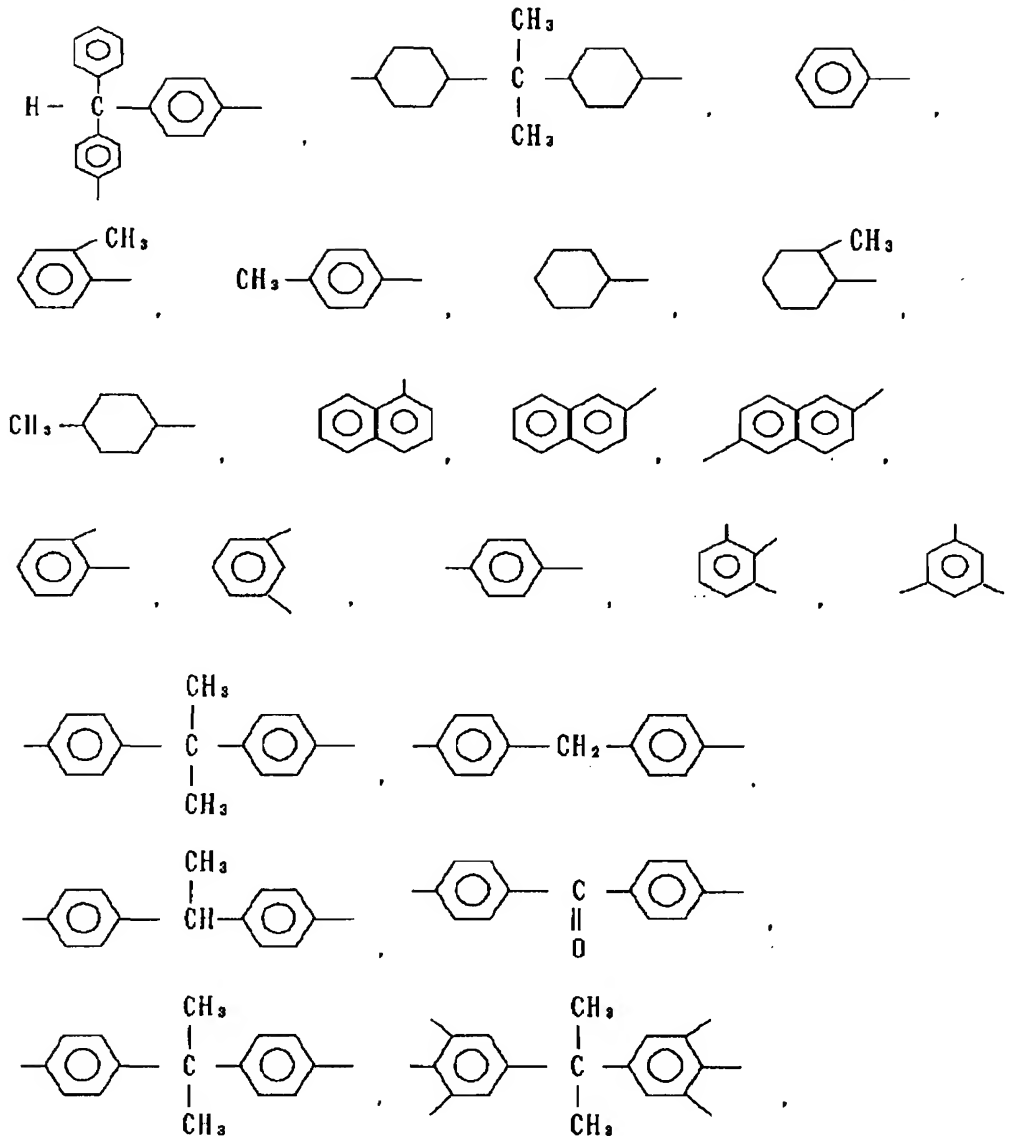


【0032】

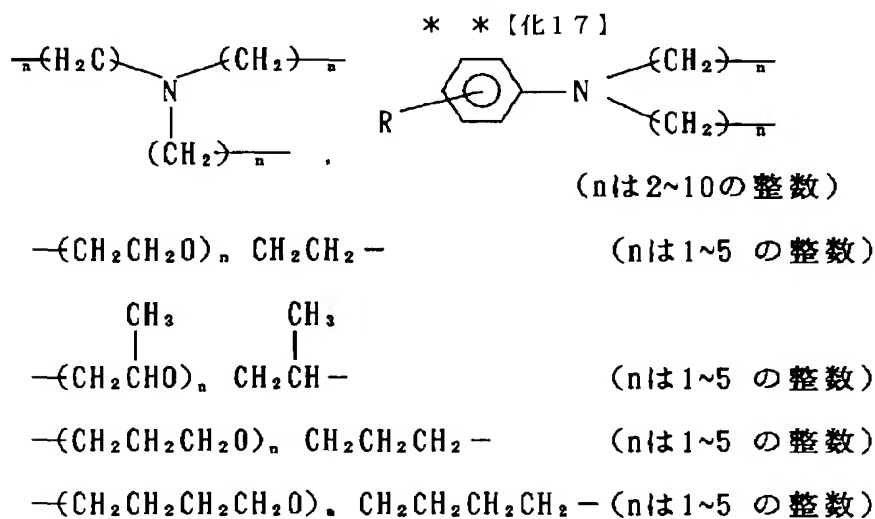
【化16】

19

20



【0033】

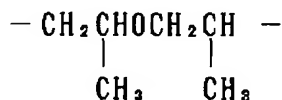
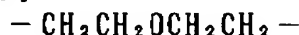


21

【0034】などが挙げられる。これらのうち下記のもの
 が特に好ましい。

【0035】

【化18】



【0036】R⁹は有機重合体であってもよく、式(II)の説明で例示した有機重合体をすべて好適に用いることができる。(A)成分として、有機重合体を使用する場合、アルケニル基を重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後に導入する方法と重合中に導入する方法に大別することができる。

【0037】重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有する重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基、及び、アルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、アルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブromaid等のC₃ - C₂₀の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物や、アリルクロロホルメート、アリルブromohol*

22

メルメート等のC₃ - C₂₀の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブromaid、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブromomeチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

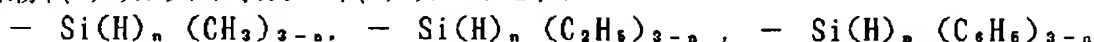
【0038】重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマー、アリルメルカプタン等のラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖、または、末端にアルケニル基を導入することができる。

【0039】アルケニル基含有有機重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のものが好適に使用できるが、1000~20000のものが特に好ましい。アルケニル基は分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作成する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

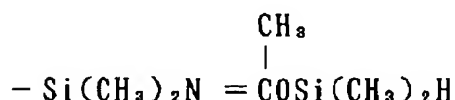
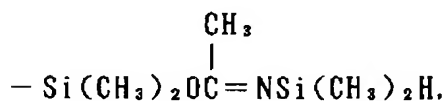
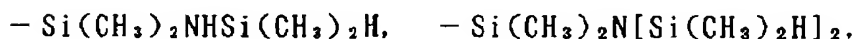
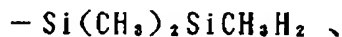
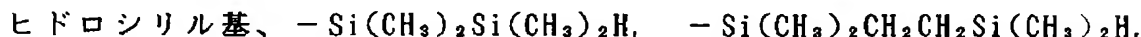
【0040】本発明の(B)成分である、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機化合物としては特に制限はないが、ヒドロシリル基を含む基を具体的に例示するならば、

【0041】

【化19】



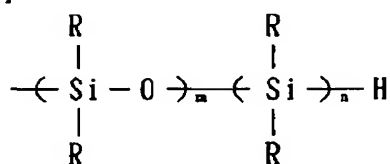
(n=1~3), $-\text{SiH}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ などのケイ素原子1個だけ含有する



【0042】などのケイ素原子を2個含む基、

【0043】

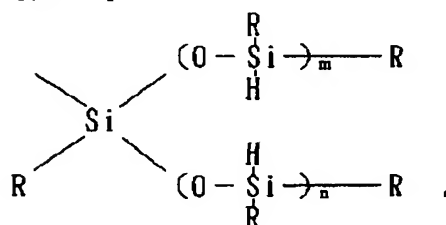
【化20】



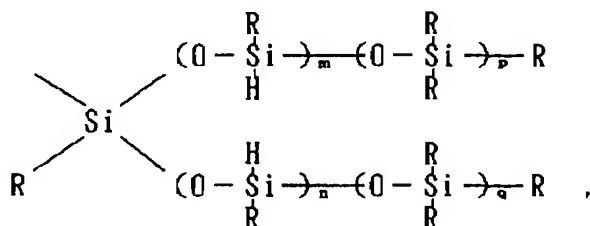
【0044】(式中、RはH, OSi(CH₃)₃および炭素数が 10
1~10の有機基より選ばれる基であり各々のRは同じ
でも異なってもよい。m, nは正の整数で、且つ2
≤m+n≤50)

【0045】

【化21】



(R, m, nは上記に同じ)

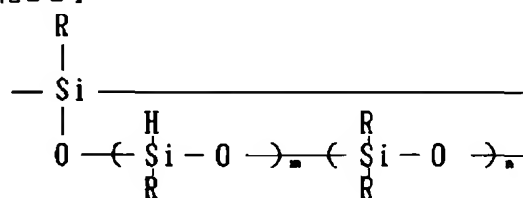


【0046】(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、

n, p, qは0または正の整数で、且つ1≤m+n+p
+q≤50)

【0047】

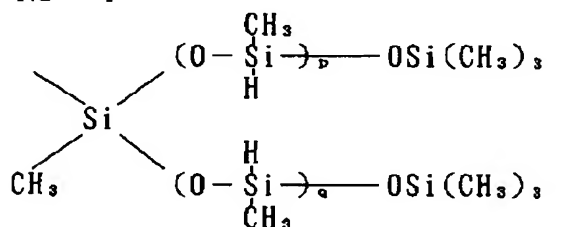
【化22】



【0048】(式中、Rは上記に同じ、mは正の整数、
nは0または正の整数で、且つ2≤m+n≤50)など
で示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ハイド
ロジェンシロキサンより誘導された基などが挙げられ
る。上記の各種のヒドロシリル基のうち、本発明のヒド
ロシリル基含有化合物の、(A)成分に対する相溶性を
損なう可能性が少ないという点から、ヒドロシリル基を
構成する基の部分の分子量は500以下が望ましく、さ
らにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、下記のもの
がものが好ましい。

【0049】

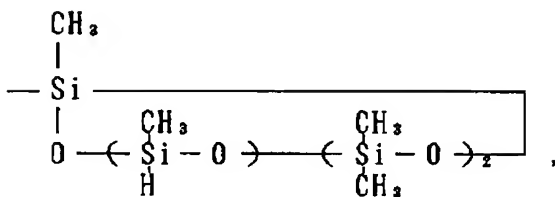
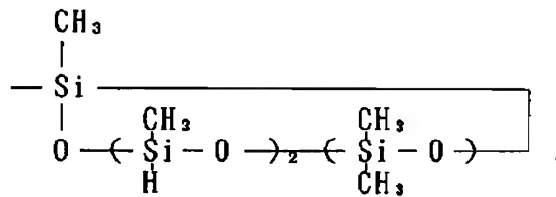
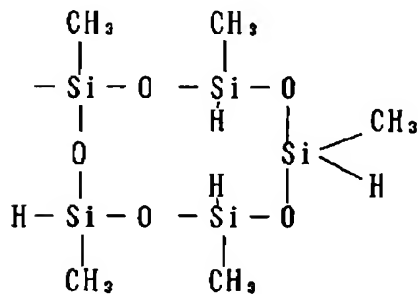
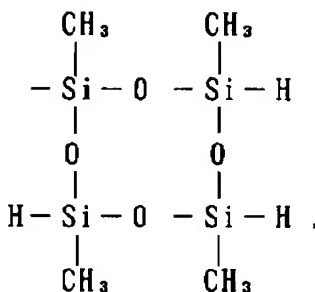
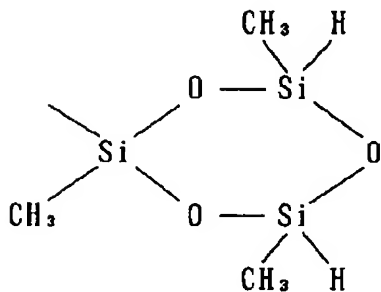
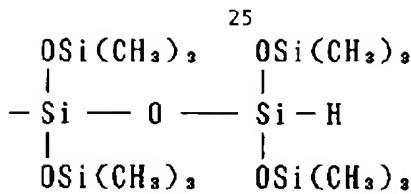
【化23】



【0050】(式中、pは正の整数、qは0または正の
整数であり、かつ2≤p+q≤4)

【0051】

【化24】

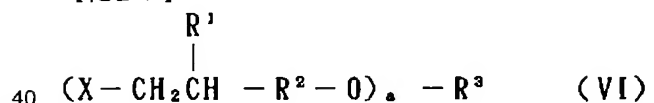


【0052】同一分子中にヒドロシリル基含有基が2個以上存在する場合には、それらは互いに同一でも異なっても構わない。(B)成分中に含まれるトータルのヒドロシリル基の個数については、少なくとも、1分子中に2個あれば良いが、2～15個が好ましく、3～12個が特に好ましい。本発明のヒドロシリル基含有化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する化合物(A)成分)と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が15より多くなると、(B)成分の安定性が悪くなり、そのうえ、硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となる。(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はないが、低分子量のものから重合体に

いたる各種の化合物を用いることができる。具体的に例示すると、式(VI)

【0053】

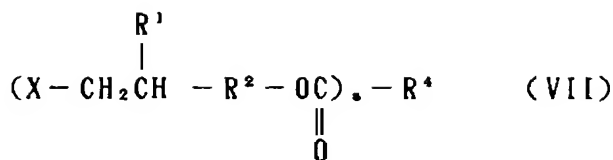
【化25】



【0054】(式中、Xは上記のヒドロシリル基を1個以上有する基、R¹、R²、R³は、式(II)におけるR¹、R²、R³とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるエーテル結合を有する化合物、式(VII)

【0055】

【化26】

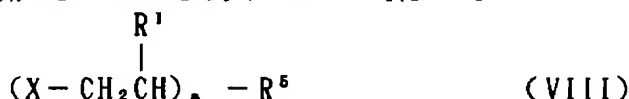


【0056】(式中、Xは上記のヒドロシル基を1個以上有する基、 R^1 、 R^2 、 R^4 は、式(III)における R^1 、 R^2 、 R^4 とそれぞれ同じものを用いることができる。)で*

*表されるエステル結合を有する化合物、式(VIII)

【0057】

【化27】

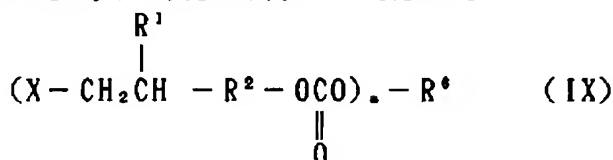


【0058】(式中、Xは上記のヒドロシル基を1個以上有する基、 R^1 、 R^5 は、式(IV)における R^1 、 R^5 とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表される炭※

※化水素系の化合物、さらに、式(IX)

【0059】

【化28】



【0060】(式中、Xは上記のヒドロシル基を1個以上有する基、 R^1 、 R^2 、 R^6 は、式(V)における R^1 、 R^2 、 R^6 とそれぞれ同じものを用いることができる。)で表されるカーボネート結合を有する化合物を挙げることができる。

【0061】(B)成分として有機重合体を用いる場合、重合体は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は500~50000の任意のものが好適に使用できるが、500~20000のものが特に好ましい。(B)成分のヒドロシル基は、分子末端にあっても分子中にあっても良いが、本発明の組成物を用いてゴム状硬化物を作製する場合には、分子末端にある方が有効網目鎖長が長くなるので好ましい。(B)成分の製造方法としては特に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、

(i)分子内にSi-Cl基をもつ有機化合物を LiAlH_4 、 NaBH_4 などの還元剤で処理して該化合物中のSi-Cl基をSi-H基に還元する方法、(ii)分子内にある官能基Xを持つ有機化合物と分子内に上記官能基と反応する官能基Y及びヒドロシル基を同時にもつ化合物とを反応させる方法、(iii)アルケニル基を持つ有機化合物に対して少なくとも2個のヒドロシル基を持つポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシル化することにより、反応後もヒドロシル基を該化合物の分子中に残存させる方法などが考えられる。これらのうち(iii)の方法が特に好ましい。

【0062】(A)成分と(B)成分の組合せとしては、任意のものを組み合わせることができるが、(A)成分と(B)成分のいずれか一方または両方が有機重合

体であることが好ましく、そのなかでも、(A)成分がポリプロピレンオキシド系重合体であることが好ましい。(A)成分と(B)成分の両方が低分子量化合物であると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、脆くなるのでプリント基板耐熱マスキングテープ用硬化性組成物としては好ましくない。

【0063】本発明の(C)成分であるヒドロシル化触媒としては、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体{例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ }；白金-ビニルシロキサン錯体{例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_n$ }；白金-ホスフィン錯体{例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ }；白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、m、nは整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アッシュビー(Ashby)の米国特許第3159601および、3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RhIAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。これらの触媒は単

独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アセチルアセトナート錯体、白金-ビニルシロキサン錯体が好ましい。

【0064】触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-6} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐蝕性であり、また、水素ガスが大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} molより多量に用いない方がよい。本発明においては、硬化性組成物が貴金属触媒を用いた、アルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行なう上で好都合である。

【0065】(B)成分であるヒドロシリル基含有化合物を上記の選択ヒドロシリル化により製造する場合、反応後にも(B)成分中にヒドロシリル化触媒が含まれているので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置したり、湿分が混入したりするとSi-H基のSi-OH基への転化が起これ、粘度増大やゲル化等の現象が見られる。従って、(B)成分の中に貯蔵安定性改良剤を含有させることが好ましい。このような化合物としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などを好適に用いることができる。具体的には、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2、3-ジクロロプロペンなどが挙げられ、特に、ポットライフ/速硬化性の両立という点でチアゾールが好ましいが、これらに限定されるわけではない。貯蔵安定性改良剤の使用量は(A)成分及び(B)成分に均一に分散する限りにおいて、ほぼ任意に選ぶことができるが、(B)成分のSi-H基含有化合物1molに対し、 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ molの範囲で用いることが好ましい。これは、 10^{-6} mol未満では(B)成分の貯蔵安定性が十分に改良されず、 10^{-1} molを越えると硬化を阻害するからである。貯蔵安定性改良剤は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0066】本発明の(D)成分である表面タック改質剤としては、不飽和高級脂肪酸とアルコールとのエステルを主成分とするエステル化合物、または結晶性を有する分子量1000~20000のオリゴマー類が挙げられ、これらは、本組成物の硬化後の表面タックを消失させる顕著な効果を持っている。エステル化合物の具体例を挙げると、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エロステアリン酸、リカン酸、リシノール酸、アラキドン酸などの高級不飽和脂肪酸と、メタノール、エタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等の2価アルコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロ

ールエタン等の3価アルコール、ペンタエリスリトール等の4価アルコール、ソルビッド等の6価アルコール、ケイ素原子に結合した有機基を介して水酸基を有する有機ケイ素化合物などから選択されるアルコールとの反応縮合物からなるエステル化合物がある。上記のように、不飽和高級脂肪酸とアルコールとを縮合反応させて

(D)成分を製造してもよいが、(D)成分として実用上、安価で、簡便で最も好ましいのは、不飽和高級脂肪酸とグリセリンとのエステルであるトリグリセリルエステルを主成分とする亜麻仁油、桐油、大豆油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、魚油、麻実油、綿実油、トール油等の天然不飽和油脂である。

【0067】オリゴマー類の具体例としては、その主鎖骨格がポリカプロラクトン、ポリテトラメチレングリコールのような結晶性を有する分子量1000~20000のオリゴマー類が挙げられる。(D)成分の使用量は、前記(A)+(B)成分100重量部に対して0.1~50重量部の範囲が望ましい。その理由は(D)成分が0.1重量部より少ないと硬化後の表面タック消失の効果が十分でなく、また50重量部より多いと本組成物の硬化後の物性が著しく低下するためである。

【0068】本発明の硬化性組成物には必要に応じて、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、可塑剤、シランカップリング剤などを適宜添加してよい。前記充填剤の具体例としては、例えばシリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0069】

【実施例】次に実施例により本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

合成例1

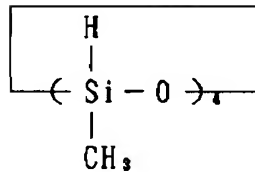
特開昭53-134095に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。平均分子量3000であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを60℃で攪拌し、プロモクロロメタンを加えて、反応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、110℃で末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の92%がオレフィン基であった。E型粘度系による粘度は130ポイズ(40℃)であった。

【0070】合成例2

200mlの4つ口フラスコに、3方コック付冷却管を、均圧滴下ロート、温度計、マグネチック・チップ、ガラスストッパーを取りつけたものを用意した。N₂雰囲気下で環状ポリハイドロジェンシロキサン

【0071】

【化29】



【0072】(信越化学株式会社製、LS 8600) 12.03 g (50 mmol) 及びトルエン 20 ml をフラスコ内に仕込んだ。1, 9-デカジエン 2.76 g (20 mmol)、塩化白金酸触媒溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 g をエタノール 1 g、1, 2-ジメトキシエタン 9 g に溶かした溶液) 20 μl をトルエン 30 ml に溶解したものを滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを 50°C のオイルバスにつけ、 N_2 雰囲気下にて該トルエン溶液をフラスコ内へ 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 50°C でさらに 1 時間反応させた時点で、IR スペクトルを測定したところ、1640 cm^{-1} の付近のオレフィンの吸収が完全に消失していたのでこの時点で反応を終了した。反応が終了した該トルエン溶液を塩化アンモニウム飽和水溶液 (100 ml \times 2)、交換水 (100 ml \times 1) で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥した。 Na_2SO_4 を濾過して取り除き、ベンゾチアゾール (13 μl 、0.12 mmol) を加え、揮発分をエバポレートして除去後、80°C で減圧脱気することにより 9.11 g の無色透明の液体を得た。該炭化水素系化

合物中のヒドロシリル基は 2170 cm^{-1} の強い吸収として確認された。また 300 MHz の NMR で Si-H のピークと Si-CH_3 とのプロトンの強度比 (実測値 0.216) と計算上の強度比を比較することによって該化合物は平均して下記式の構造を有する [$n=1$ (MW=998) が 53%、 $n=2$ (MW=1377) が 47%] 混合物であることがわかった。これをもとに単位重量中の Si-H 基の数を計算すれば 0.769 mol / 100 g であった。

【0073】実施例 1~8

合成例 1 で得た有機重合体 ((A) 成分)、合成例 2 で得た Si-H 基含有化合物 ((B) 成分)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (チバガイギー社製イルガノックス 1010)、1% 塩化白金酸触媒溶液 ((C) 成分)、($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g をエタノール 99 g に溶解したもの)、チアゾール、及び表面タック改質剤 ((D) 成分) を表 1 に示す量を計量し、よく混合した後、減圧下脱泡した。脱泡後の組成物を約 2 mm 厚の型枠の中に流し込み、130°C のオープン中で 10 分間硬化させ、シート状硬化物を作成した。得られたシートの表面を指触により表面タックを調べ、結果を表 1 に示した。

【0074】比較例 1

表面タック改質剤を用いない以外は実施例 1 と同様に行い、結果を表 1 に併せて示した。

【0075】

【表 1】

実施例 番 号	A成分 重量(g)	B成分 重量(g)	C成分 H_2PtCl_6 (μl)	D成分		イソノックス 1010 (g)	チゾール (μl)	表面タック
				種 類	重 量(g)			
1	3.85	0.14	12	桐 油	0.12	0.04	2	全くなし
2	3.85	0.14	12	桐 油	0.40	0.04	2	全くなし
3	3.85	0.14	12	桐 油	0.40	0.04	0	全くなし
4	3.85	0.14	12	大豆油	0.12	0.04	2	全くなし
5	3.85	0.14	12	大豆油	0.40	0.04	2	全くなし
6	3.85	0.14	12	大豆油	0.40	0.04	0	全くなし
7	3.85	0.14	12	PTMG	0.40	0.04	2	全くなし
8	3.85	0.14	12	PTMG	0.40	0.04	0	全くなし
比較例 1	3.85	0.14	12	—	—	0.04	2	あり

【0076】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、表1の結果からも明かなように、硬化後の表面タックが大巾に改善されることがわかる。表面タックが大巾に減少されること*

40*により、シーリング材、密封剤、塗料、コーティング剤、注型用ゴム及びプリント基板用耐熱マスキングテープ等の広汎な用途に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 3/10

識別記号

庁内整理番号

F I

G 9159-4H

技術表示箇所